

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Reference 1

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-41565

⑫ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)2月22日
 C 08 L B3/04 L R X 6609-4 J
 C 08 K 3/38 C A E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 8 頁)

⑭ 発明の名称 煙抑制剤としてのホウ酸亜鉛
 ⑮ 特 願 昭62-183821
 ⑯ 出 願 昭62(1987)7月24日
 優先権主張 ⑰ 1986年7月28日⑮米国(US)⑯891459
 ⑰ 発明者 ジェームズ・アンソニー・セラ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、
 エルプリツジ・アーリントン・オニール アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ポート・ヘンリー、エルク・イン・ロード、83シー(番地なし)
 ⑰ 発明者 デビッド・アラン・ウイリアムズ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコティア、オンドードンク・ロード、51番
 ⑯ 出願人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
 ⑰ 代理人 弁理士 生沼 徳二

明細書

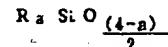
1. 発明の名称
煙抑制剤としてのホウ酸亜鉛
2. 特許請求の範囲
 1. (a) 塩素元素が全組成物の約40重量%以上を構成するのに十分な炭化水素含量、
 - (b) 硅素元素が全組成物の約0.5重量%以上を構成するのに十分なシリコーン重合体または共重合体、および
 - (c) 発煙を減少させるのに十分なホウ酸亜鉛を含む発煙の抑制された組成物。
2. 上記塩素元素が全組成物の約50重量%以上を構成する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 上記炭素元素が全組成物の約60重量%以上を構成する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
4. 上記硅素元素が全組成物の約2重量%以上を構成する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
5. 上記硅素元素が全組成物の約10重量%以上を構成する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
6. 塩素元素の約40重量%以上が芳香環に含

まれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7. 塩素元素の約50重量%以上が芳香環に含まれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8. 有機ハロゲンを含有しない特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9. シリコーン重合体または共重合体が式:



の反復単位からなり、式中のaの値は0より大から3未満まで、Rはアルキル、アリール、アルケニル、ハロゲン化アルキルおよびハロゲン化アリールよりなる群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

10. aが2で、Rがメチル、フェニルおよびビニルよりなる群から選ばれる特許請求の範囲第9項記載の組成物。

11. 高フェニル含量重合体または共重合体およびシルアリーレン・シロキサン共重合体よりなる群から選ばれる高炭化水素含量シリコーン重合体または共重合体を含有する特許請求の範囲第1

項記載の組成物。

12. シリコーン重合体および共重合体と有機重合体とのブレンドを含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

13. シリコーン重合体および共重合体と有機重合体との結合物を含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

14. 上記縮合物がポリシロキサンとアルデヒドの共重合体、ポリシロキサンとポリアルコールまたはポリフェノールの共重合体、ポリシロキサンとポリエーテルの共重合体、ポリシロキサンとポリエステルの共重合体、ポリシロキサンとポリオレフィンの共重合体およびポリシロキサン-カーボキシート共重合体よりなる群から選ばれる特許請求の範囲第13項記載の組成物。

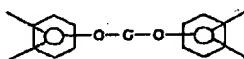
15. 上記総合物がポリシロキサンとポリイミドまたはポリエーテルイミドの共重合体である特許請求の範囲第13項記載の組成物。

16. 上記ポリシロキサンとポリイミドまたは
ポリエーテルイミドの共重合体が次式：

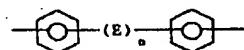
- 3 -

-(CH₂)₂-または-C_yH_{2y}-で、yは1-8の整数である]の四価の基で、nは1以上である特許請求の範囲第15項記載の組成物。

17. A^{-1} が次式:

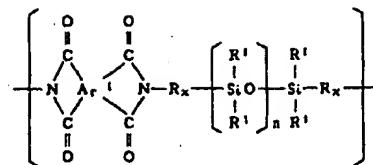
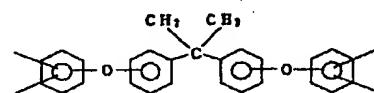


の四価の残基で、Gがフェニレンまたは次式：

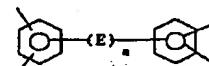


(式中の E および m は前記定義の通り) の基である特許請求の範囲第 1 6 項記載の組成物。

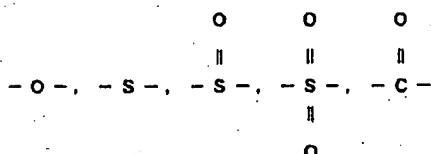
18. Apr. 19



のシロキサーン-イミドブロックを含み、式中のRはヒドロカルビレン基で、R¹は置換または非置換の一価炭化水素基で、Ar¹は四価のベンゼンまたはナフタレン核または次式：



「式中の m はりまたは？」とは



- 4 -

である特許請求の範囲第16項記載の組成物。

19. n が平均で約 1 - 約 50 の範囲にある特
殊請求の範囲第 1-6 項記載の組成物。

20. Rがメチレン、エチレンまたはプロピレンである既存請求の範囲第1-6項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

免明の背景

本発明は煙抑制剤としてのホウ酸亜鉛に関する。
さらに詳しくは本発明は、高炭化水素含量の可燃性シリコーン含有組成物に煙抑制剤としてホウ酸亜鉛を使用することに関する。

PVCその他のポリオレフィン材料に、煙抑制剤としてホウ酸亜鉛などの金属ホウ酸塩を使用することは、多數の刊行物や特許に報告されている。ホウ酸亜鉛は単独または酸化アンチモンとの併用で、ハロゲンを含有する重合体組成物に用いた場合、煙抑制剤として有効に機能することが知られているが、一般にハロゲンを含有しない材料には無効である。

米国特許第4,182,799号に、ポリスチ

レンフォーム用の難燃剤が開示されている。この添加剤は40-58重量%のハロゲン化炭化水素、14-22重量%のホウ酸亜鉛および16-23重量%のAl(OH)₃からなる。

コーウンおよびマンレイ (J.Cowan,T.R.Manley, Br. Polym.J. 1976, 8 (2), 44-7) は、可撓性PVCフィルム用の難燃剤と煙抑制剤を開示している。ホウ酸BaおよびCaは、Sb₂O₃ありでもなしでもほとんどまたはまったく難燃性がないが、ホウ酸ZnはSb₂O₃と相乗効果をもつていて、ホウ酸ZnとSb₂O₃がもっとも効果的な煙抑制剤であると確認されている。

シェンら (Kelvin K.Shen, Robert V.Sprague, J.Vinyl Technology, 1982, 4 (3), 120-3) は、PVC用の難燃剤と煙抑制剤を開示している。ホウ酸亜鉛单独で難燃剤として有効であることが確認されている。ホウ酸亜鉛とAl(OH)₃との相乗的な組合せが、煙抑制剤として有効であることが確認されている。

シェンらは (Kelvin K.Shen, Robert V.Sprague

J.Fire Retardant Chemistry, 1982, 9 (3), 161-71) 、エポキシ樹脂用の難燃剤を開示している。ホウ酸亜鉛单独では、ハロゲンの存在しない場合、エポキシ樹脂用の難燃剤としても煙抑制剤としても無効であることが確認されている。

本発明の目的は、ホウ酸亜鉛をある種のシリコーン含有組成物用の難燃剤兼煙抑制剤として用いることにある。

本発明の他の目的は、炭化水素含量の高い、特に炭化水素含量が芳香環の形態にあるシリコーン含有組成物用の、難燃剤兼煙抑制剤としてホウ酸亜鉛を用いることにある。

発明の概要

概略すると、本発明によれば、

(a) 炭素元素が全組成物の約40重量%以上を構成するのに十分な炭化水素含量、

(b) 硅素元素が全組成物の約0.5重量%以上を構成するのに十分なシリコーン重合体または共重合体、および

- 8 -

(c) 発煙を減少させるのに十分なホウ酸亜鉛を含む、発煙の抑制された高炭化水素含量の可燃性シリコーン含有組成物が提供される。

具体的説明

本発明の対象である可燃性シリコーン含有組成物は、比較的高い炭化水素含量を有し、そのためこれらのシリコーン含有組成物は難燃剤の不在下では、燃焼を勝手に許すか、加熱下では炎を上げて燃える。これらのシリコーン含有組成物の炭化水素含量は種々の形態で存在する。炭化水素はシリコーン重合体または共重合体上のアルキレン基、アルキル基、アリール基などとして存在する。シリコーン共重合体またはブロック共重合体上のカーボネート部分、イミド部分、ウレタン部分などともなり得る。シリコーン重合体または共重合体とブレンドしたポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエスチル、ポリ(フェニレンエーテル)などでもよい。炭化水素がどのような形態でシリコーン含有組成物に含有されているかに関係なく、炭化水素はそれ自体として、つまり可燃性に寄与

するものとして考えなければならない。一般に、シリコーン含有組成物が上述したような比較的高い炭化水素含量をもつためには、組成物が元素レベルで約40重量%以上の炭素、好みしくは約50重量%以上の炭素を含有しなければならない。50重量%以上の炭素を含有するシリコーン含有組成物では、本発明の効果が顕著になる。

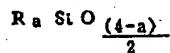
本発明は、炭化水素含量が実質的に芳香環の形態にある場合にもっとも効果が大きい。したがって、炭素元素の40重量%以上、好みしくは50重量%以上が芳香環に含まれるとき、本発明の効果が最大となる。

これらのシリコーン含有組成物の炭化水素含量はその中に有機ハロゲンを含んでいても含んでいないともよい。有機ハロゲンは難燃剤としてよく用いられ、たとえばデカブロモジフェニルエーテル、トリブロモポリスチレンなどがある。

組成物がシリコーン含有とみなされるためには、比較的低い炭化水素発煙レベルが有意に増大する程十分なシリコーン樹脂が組成物に含有されてい

なければならない。そのように発煙レベルを上げるのに、非常に大量のシリコーンがいるわけではない。ここでは、珪素が全組成物の約0.5重量%以上を占めるのに十分な量のシリコーン重合体または共重合体で、発煙が有意に増加するとみなしている。珪素が2重量%以上存在すると発煙が増加し、珪素が10重量%以上であると、適当な基準による発煙量が8倍程度増加することが知られている。

シリコーン重合体または共重合体は次式の反復単位を含有する。



ここで、aは0より大から3より小までの値を取り、Rはアルキル、アリール、アルケニル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリールなどとなり得る。aが2、Rがメチル、フェニルまたはビニルであるのが好ましい。勿論、シリコーン重合体または共重合体は水素化物、ヒドロキシ、アルコキシなどで置換されていてもよい。

- 11 -

は、米国特許第3,328,345号、第2,868,766号および第2,611,774号参照。重合体鎖にアリーレン基が含有されたシリコーン共重合体もある。これらのシルアリーレンシロキサン共重合体については、米国特許第4,340,711号参照。

シリコーン重合体および共重合体と有機重合体との配合物には、シリコーン重合体または共重合体を主成分とする配合物と、有機重合体を主成分とする配合物の両方がある。シリコーン重合体および共重合体と少なくともある程度まで相溶性である有機重合体について一般的に説明することは不可能である。もっとも相溶性となる可能性の大きい重合体はポリメタクリレート、ウレアーホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、塩素化ジフェニルおよびターフェニル、ポリエステルおよびアルキド樹脂である。しかし、これらの有機重合体とシリコーン重合体との相溶性は、いつも事前に予測できるわけではない。有機成分で変性されているシリコーン重合体は、相

本発明の対象であるシリコーン含有組成物は、具体的には、(1)高炭化水素含量のシリコーン重合体および共重合体、(2)シリコーン重合体の混合物、(3)シリコーン重合体および共重合体と有機重合体との共総合物、および(4)上記のものの混合物を包含する。勿論、有機プラスチック材料に用いるシリコーン可塑剤などを含めて他のシリコーン含有組成物も想定できる。

上述した高炭化水素含量のシリコーン重合体および共重合体は一般に、シリコーン重合体上に置換または非置換の高級脂肪族または芳香族有機基を有する。これらの基はアルコキシ基、ビニル基、エポキシ基、アクリル酸基、アリル基、フェニル基などとすることができます。シリコーン重合体自体は線状、枝分れまたは架橋のいずれでもよい。一般にこれらの重合体および共重合体は、これまで、熱安定性に乏しいため工業的には重要でなかった。しかし、比較的多数のフェニル基を含有するシリコーン重合体および共重合体は公知であり、使用されている。それらの具体的重合体について

- 12 -

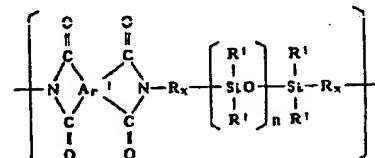
溶性である可能性が高い。

シリコーン重合体および共重合体と有機重合体との共総合物は、一般に、ポリシロキサンの良好な特性と有機重合体の良好な特性とを組合せようとするものである。共総合物には、主鎖中に炭素構造単位を有するシリコーン重合体、たとえばポリアルキレンオキシシロキサン；シロキサンおよび有機重合体のブロックを有するブロック共重合体；またはシリコーン重合体および有機重合体のグラフトまたは架橋網状重合体がある。シリコーンとアルデヒドの共重合体は、ホルムアルデヒド水和物とジメチルジクロロシランとを反応させることにより製造できる。シリコーンとポリアルコールまたはポリフェノールの共重合体は、たとえばハロゲン、水素化物またはアルコキシで置換したシリコーンまたはシランを、たとえばグリセロール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパンまたは4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンと反応させることによって製造できる。シリコーンと

ポリエーテルの共重合体で、Si-O-C 架橋を有するものは、ヒドロキシル含有ポリエーテルを、Si-O-C₂H₅、Si-H または Si-N 基含有シランまたはシロキサンと反応させることによって製造できる。同様のシリコーンとポリエーテルの共重合体で、Si-C 架橋を有するものは、アルケニル基含有ポリエーテルを、Si-H 基含有シランまたはシロキサンと付加反応させることによって製造できる。シリコーンとポリエスチルとの共重合体で、Si-O-C 架橋を介して結合されているものは、ヒドロキシル含有ポリエスチルをハロゲン、水素化物、ヒドロキシまたはアルコキシで置換したシリコーンまたはシランと反応させることによって製造できる。シリコーンとポリエスチルとの共重合体で、Si-C 架橋を介して結合されているものは、カルボキシオルガノシランまたはカルボキシオルガノシロキサンを、ヒドロキシル含有ポリエスチルと反応させることによって製造できる。シリコーンとポリオレフィンの共重合体は、たとえばエチレンまたはプロピレンを、ビニルま

たはアリル含有シロキサンまたはシランの存在下で製造することができる。シロキサンーカーボネート共重合体は米国特許第3,189,662号および第3,821,325号に記載されている。他のシリコーン含有重合体としては、シロキサンーウレタン共重合体、シロキサンーエポキシヒドロキシ共重合体、シロキサンーフェノールーハルムアルデヒド共重合体などがある。

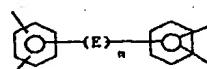
本発明で特に好適なのは、シロキサンとポリイミドまたはポリエーテルイミドの共重合体である。これらの重合体は、次式の単位を有するシロキサンーアミドブロックを含有する。



ここで R はヒドロカルビレン基で、R' は置換または非置換の一価炭化水素基で、Ar' は四価の

- 15 -

ベンゼンまたはナフタレン核または次式：



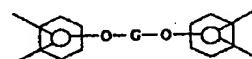
〔式中の m は 0 または 1、E は -O-、-S-、

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \quad || \\ -\text{S}-, -\text{S}-, -\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_2-, \text{または} \\ \quad \quad \quad || \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$

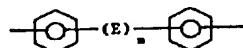
-C_yH_{2y-2}-、で y は 1-8 の整数である〕の四価の基で、n は 1 以上である。

さらに好適な実施の態様では、式 I の Ar' がジエーテル結合を含有して、最終生成物のジエチレングリコールジメチルエーテルへの溶解度を増大させる。つまり、この好適な実施の態様では、式 I 中の Ar' が次式：

- 16 -

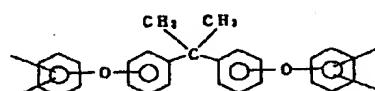


の四価の残基で G はフェニレンまたは次式：



〔式中の E および m は前記定義の通り〕の基である。

式 I 中の Ar' 基が次式であるのが特に好ましい。



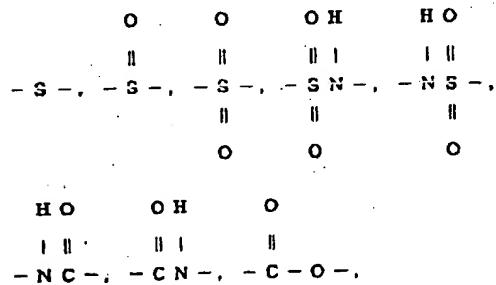
適当な Ar' 基のもっと詳しいリストが米国特許第4,395,527号に記載されている。

- 17 -

-563-

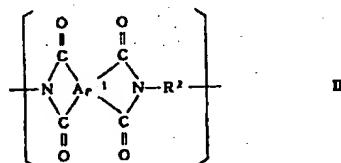
- 18 -

式 I 中の R は、置換または非置換のヒドロカルビレン基、たとえば炭素原子数約 2 0 以下の直鎖または枝分れアルキレン基、たとえばメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、イソブチレン；連鎖が 1 個以上のフェニレン基で中断されている炭素原子数約 2 0 以下のアルキレン基；または式 - Q - Z - R¹ - の基を表わすことができる。式中の Q は置換または非置換の芳香族ヒドロカルビレン基、たとえばフェニレンまたはナフタレン、またはヘテロ原子が N、O および S から選ばれる複数環式芳香族基であり、；Z は - O -，

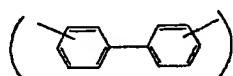


- 19 -

上記式 I のブロックのほかに、次式のブロックが存在してもよい。



式中の Ar¹ は式 I で定義した通り、R² は二価の有機基である。R² 基としては、エチレン、トリメチレン、イソプロピリデン、[-(CH₂)₂CH(CH₃)-]、イソブチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、フェニレン、置換フェニレン、トルエン、キシレン、ビフェニレン

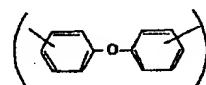


ジフェニレンメタン (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-)、ジフェニレンオキシド

O
||
または - O - C -，
であり；R³ は R の範囲内のヒドロカルビレン基である。R が低級アルキレンであるのが好ましく、プロピレンであるのがもっとも好ましい。これらの R 基および他の適当な R 基が当業界でよく知られており、米国特許第 3, 325, 450 号および第 4, 395, 527 号に詳しく記載されている。

式 I 中の R¹ 基はそれぞれ独立に一価の置換または非置換から選ばれ、代表的にはポリシロキサンの硅素原子に結合している。R¹ 基としては、低級アルキル基、たとえばメチル、エチル、プロピルまたはブチル基、フェニル基、ビニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などが好ましい。当業者であれば、最終生成物の所望の特性に応じた、適当な R¹ 基を他のすべての基と同様、適性な割合に選ぶことが、繁雑な実験なしで可能である。

- 20 -



ジフェニレンスルホンなどが好ましく、アリーレン基の結合手は互にまたは隣接アリーレン基間の連結結合に対してオルト、メタまたはパラいずれでもよい。

ポリイミド、特にシリコーン-イミド共聚合体の製造法は当業界でよく知られており、たとえば米国特許第 3, 325, 450 号および第 4, 395, 527 号に開示されている。一般にポリイミドを製造するには、二無水物をジアミンと反応させるが、この場合のジアミンは有機ジアミンおよびシロキサンジアミンである。ランダムブロックが望ましい場合、真にランダムなブロックを得るには反応式における单量体の相対反応性を考慮しなければならない。

本発明で用いるのに適当なホウ酸亜鉛は代表的な組成が ZnO 4.5%、B₂O₃ 3.4% で、2.0% の

水和水を含有し得る。ホウ酸亜鉛は、酸化物同士を500-1000°Cで反応させるか、酸化亜鉛スラリーをホウ酸またはホウ砂の溶液と反応させることによって製造する。本発明で用いる特定のホウ酸亜鉛は式： $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を有し、屈折率1.58、平均粒度2-10ミクロンを有する。このホウ酸亜鉛は登録商標名「ファイアブレーキZB」(FIRE BRAKE ZB)にて市販されており、米国特許第3,549,316号の教示に従って製造できる。

当業者であれば、発煙を減らすのにホウ酸亜鉛がどのくらい必要かを容易に決定することができる。シリコーン含有組成物の5重量%がホウ酸亜鉛のとき、発煙が著しく減少することを確かめた。組成物が10重量%のホウ酸亜鉛を含有するとき、発煙が同様に減少するが、5重量%のレベルより著しく減るということはない。従って、ホウ酸亜鉛をシリコーン含有組成物に約1-約15重量%の量添加すべきであり、約2-約10重量%の量増加するのがもっとも有利である。

- 23 -

施例1のGAPDをビスフェノールA二無水物(BPADA)およびm-フェニレンジアミン(MPD)と反応させて、ポリ(シロキサン-エーテル-イミド)を形成した。この共重合体中に存在するGAPDの量は第1表に示す通りに変化させた。すなわち、共重合体の全ジアミン含量のモル基準でのGAPDの量を変化させた。共重合体を形成して、NBS発煙試験用の3インチ×3インチ×1/8インチの試験片とUL-94燃焼試験用の5インチ×1/2インチ×1/8インチの試験片をつくった。

ホウ酸亜鉛をシリコーン含有組成物にそれに適した方法で分散させる。熱可塑性材料の場合、ホウ酸亜鉛を溶融ブレンド過程で添加する。熱硬化性材料の場合には、架橋よりも前にホウ酸亜鉛を添加しなければならない。

当業者がうまく本発明を実施できるように、以下に実施例を限定としてではなく、例示として説明する。部はすべて、特記しない限り重量基準である。

実施例

実施例1

ビス(アーミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを米国特許第4,584,393号に従って製造し、オクタメチルシクロテトラシロキサンと種々の比率で平衡化させて、種々のシロキサン鎖長を有するビス(アーミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(GAPD)を製造した。平衡化反応はKOHの存在下約150°Cで行った。

実施例2-12

第1表に示す通りのシリコーン鎖長を有する実

- 24 -

第1表

実施例	GAPDシリコーン										
	ポリ(シリコーン-エーテル-イミド)	炭酸カルシウム(vt%)	ホウ酸亜鉛(vt%)	ジアミン(モル%)	シリコーン(%)	珪素(%)	炭素(%)	D _{max} いより ^{2.8}	D _{max} 火炎 ^{2.4}	UL-94 ⁵⁾	
対照	100 ¹⁾	—	—	0	0	0	—	1.8	58	V-0	
2	100	—	—	15.7	20	38.0	11.2	62.5	30.3	236	V-0
3	100	—	—	15.7	25	38.9	18.1	60.4	27.2	878	V-0
4	100	—	—	15.7	30	42.8	14.7	58.6	25.3	436	V-0
5	100	—	—	9	40	37.0	12.8	60.8	35.6	425	V-0
6	95	—	5	9	40	37.0	12.8	60.8	38.1	214	V-0
7	95	5	—	9	40	37.0	12.8	60.8	30.6	287	V-0
8	100	—	—	15	20	39.0	10.9	62.8	37.1	280	V-0
9	95	—	5	15	20	38.0	10.9	62.8	22.1	96	V-0
10	95	5	—	15	20	39.0	10.9	62.8	37.0	258	V-0
11	100	—	—	21.5	20	39.6	18.7	59.6	39.7	260	V-0
12	100	—	—	9	37.5	37	12.8	61.4	39.0	418	V-0

1. ウルテム(ULTEM)1000樹脂、ポリ(ビスフェノールA二無水物-m-フェニレンジアミン)、ゼネラル・エレクトリック社製

2. MBS 煙煙濃度試験、ASTM E662

3. サンプル数1

4. 3つのサンプルの平均

5. 5つ以上のサンプルの平均